

優先権主張の出願
昭和 47.12.26
特許法第38条ただし書
の規定による特許出願

特許出願の提出に際しての各条文
の記載

1. 発明の名前
着色樹脂化度を有する重合体を用いたトナー組成物

2. 在明者
化成アメリカ合衆国 エヌーボード社 ロクニスター
ヘーリングロード 28
氏名 デビッド エ. バンクリー
(ほか 4名)

3. 代理人
住所 (1460) アメリカ合衆国 ロホチカウト州 スターフォード (在地なし)
氏名 (名前) ザラ・タス・ローバン・シモン
代表名 ジョセフ・アル・サクスター
4. 田代
化成アメリカ合衆国
(ほか 1名)

5. 代理人 田代
氏名 (1460) オハイオ州 ハーバー・ヒルズ 潤之助
(ほか 1名)

⑩ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 48-79639
⑫公開日 昭48.(1973)10.25
⑬特願昭 48-1335
⑭出願日 昭47.(1972)12.26
審査請求 未請求 (全11頁)

⑮内整理番号 ⑯日本分類

6543 46 103 K112
7009 45 260B15

明細書
1. 発明の名前
着色樹脂化度を有する重合体を用いたトナー組成物
2. 特許請求の範囲
1. 電子写真複写法でトナーとして使用するのに適當な着色重合体材料において、少なくとも約ノタ個の炭素原子の結晶性アルキル基を有する重合性单量体を少なくとも約2重量%含有する重合性混合物の重合によって誘導される無定形主鎖と側鎖結晶化度とを有する結晶性ホモ重合体または共重合体からなる群から選ばれる重合体からなる着色重合体材料。
2. 重合体が結晶性ホモ重合体である前記第1項記載の着色重合体材料。
3. 重合体の主鎖がビニル单量体の重合によって誘導される前記第2項記載の組成物。
4. ビニル单量体が少なくともノタ個の炭素原子を有するアルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルである前記第3項記載の組成物。

5. ビニル单量体が不飽和二塩基酸と少なくともノタ個の炭素原子のアルカノールとのエステルである前記第3項記載の組成物。
6. ビニル单量体がビニルアルキルケトンであり、上記アルキル基が少なくともノタ個の炭素原子を有する前記第3項記載の組成物。
7. ビニル单量体が少なくともノタ個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルである前記第3項記載の組成物。
8. ビニル单量体がビニルアルキルエーテルであり、上記アルキル基が少なくともノタ個の炭素原子を有する前記第3項記載の組成物。
9. ビニル单量体がR-(アルキル)ステレン化合物であり、上記アルキル基が少なくともノタ個の炭素原子を有する前記第3項記載の組成物。
10. 重合体が結晶性共重合体である前記第1項記載の組成物。
11. 共重合体が少なくともノタ個の炭素原子のアルキル基を有するセニル单量体の重合によって誘導される前記第10項記載の組成物。

12. ピニル単量体を8～93%のステレン単量体と共重合させる前記第11項記載の組成物。

13. ピニル単量体が少なくとも14個の炭素原子のアルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルである前記第11項記載の組成物。

14. ピニル単量体が少なくとも14個の炭素原子のアルカノールと不飽和酸とのエステルである前記第11項記載の組成物。

15. ピニル単量体がピニルアルキルケトンであり、上記アルキル基が少なくとも14個の炭素原子を有する前記第11項記載の組成物。

16. ピニル単量体がピニルアルキスエーテルであり、上記アルキル基が少なくとも14個の炭素原子を有する前記第11項記載の組成物。

17. ピニル単量体が芳香族ステレン化合物である前記第11項記載の組成物。

18. 薄合体がポリエスチル、ポリエーテル、ポリウレタン、ブエノール樹脂、シリコンからなる群から選ばれる複合薄合体である前記第11項記載の組成物において、上記各薄合体

特開 昭48-79639(2)

合体が少なくとも14個の炭素原子のアルカノール側鎖を有する組成物。

19. 薄合体材料が(1)側鎖結晶化度を有するホモ重合体またはプロシク共重合体と(2)無定形の熱可塑性樹脂との複合物である前記第11項記載の組成物。

20. 複合物が(1)側鎖結晶化度を有するホモ重合体と(2)無定形ピニル共重合体とからなる前記第11項記載の組成物。

21. 複合物が(1)側鎖結晶化度を有するプロシク共重合体と(2)無定形ピニル共重合体とからなる前記第11項記載の組成物。

3.発明の詳細な説明

本発明は一般に電子写真に関し、特に電子写真現像剤組成物および上記現像剤組成物の使用方法に関する。

ある種の光導電性材料の表面に静電気的手段で像を形成し、これを現像できることは公知である。カールソンが米国特許第2,379,691号中で教示しているような表面的電子写真法は光導電性絶縁層

を一様に荷電し、次にこの絶縁層を光と影の像に露出して層中の電荷した部分の電荷を消失するなどからなっている。像上に形成された電気潜像は光と影の像の輪郭に対応してできる。他の方法では、プレートを像の輪郭で複数することによりタブレット上に直接に電気潜像を形成することができる。この潜像は像支持層上に「トナー」と呼ばれる微粉末状現像剤を付着させることにより可視像にすることができる。トナーは通常熱可塑性樹脂と着色剤とからなっている。粉末状現像剤は通常像支持層の電荷を保持している部分にひきつけられ、その結果電気潜像に相当するトナー像すなわち「カーメー像」が形成される。このカーメー像を次に熱または他の受け取り装置に転写し、この転写された像を加熱または他の適当な定着手段で永久定着する。上記の一般の方法は米国特許第2,337,809号、第2,891,001号および第3,079,242号にも記載されている。

トナーは供給材料であり、通常現像すべき電気潜像の電荷と反対の電荷が与えられる。トナーは

樹脂と着色剤とからなつており、着色剤はガーソン・プラックのような顔料でもあるいは染料でもよい。トナー粒子に所望の電荷を与える方法およびトナー粒子を現像されるべき電気潜像を有する表面に適用する方法としてはいくつかの方法が知られている。米国特許第2,618,552号中でワイスが開示しているような現像法は「カスケード」現像として知られている。この方法では比較的大きいキヤリヤ粒子とその表面に静電的に密着する微細トナーとからなる現像剤混合物を像支持表面にわたって振り落すかあるいはふりかけることによる電気潜像の現像が行なわれる。トナー粒子が摩擦によって所望の極性に帶電するようキヤリヤ粒子の起電を過ぶ。像支持表面全体にわたって現像剤をふりかけるかあるいは振り落とすこと、すなわちカスケードすることにより、トナー粒子は荷電した現像分子に静電的に付着して固定されるが、像の背景部分すなから非荷電部分には析出しない。キヤリヤ粒子は偶然背景部分に付着したトナー粒子を除去するのを助ける。この結果、背景区域に

トナー粒子がほとんどないすぐれたトナー像が得られる。

トナー粒子を利用してもう1つの電気潜像現像法は「ハウマーク・ラウド」現像として知られている。この方法では、気状流体中に分散した帶電粒子の分散体を電気潜像を支持している表面付近を通過させる。粒子は流体分散体から像支持ブレード上の荷電区域へひきつけられ、ブレード上にパウダーフィルムを形成する。この方法は連続トーン現像特に有用である。この現像方式はカースソンの米国特許第2,231,776号およびヒルーブナーの米国特許第2,935,234号にも記載されている。

さらにもう1つの電気潜像の現像方法はいわゆる「電気ブラシ」法であり、例えばマットの米国特許第2,930,351号に記載されている。この方式では、トナーを磁性チャリヤ粒子と混合して磁性現像剤混合物をつくる。この混合物は、磁性チャリヤ粒子をブラシ様形態に保持する磁場を必要とする磁化材料によって運ばれる。ブラシが電気潜像支持表面と接する時、トナー粒子は静電気力でアタ

クは通常上例えが加熱溶融処理あるいは溶剤蒸気処理によつて像支持表面に定着されうるものでなければならない。トナーを紙のような可燃性表面に用いるような場合には、材料によつては溶融温度が非常に高く、樹脂を紙によく接着するためには紙が焦げるか焼けうる可能性もあるような温度に加熱しなければならないがあるいはある。一方、樹脂の中には溶融温度が非常に低くて通常通過するような界面気温で粘着性であるため、放熱中または貯蔵中に粒子が留まらないケーヤ化あるいは回復化を生じるようなものもある。与えられた樹脂についてケーヤ化または回復化するわら粘着性が生じる温度をその材料の「粘着温度」と呼ぶ。通常の樹脂状トナー材料は粘着温度が定着温度より実質的に低いことが特徴である。かくして、通常貯蔵中に遭遇する温度より実質的に高い粘着温度をもつトナー材料はまた定着温度も高く、従つて現像基体例えは紙にトナー材料を定着するには非常に多量の熱エネルギーが必须となる。通常の電子写真機写機または複製機

特開昭48-79638(3)
シから引つはられて、表面に像の輪郭に付着する。

トナー粒子を用いて電気潜像を現像するいくつかの他の現像法も知られている。これらの現像法の中にはシンドラックが米国特許第3,166,632号中に開示している「タッティメイク」現像、マイヨが米国特許第2,895,847号中で述べている「スチラ」現像、クリーブズが米国特許第2,903,974号中で述べている「ファーブラシ」現像およびモットラが米国特許第3,008,826号中で述べている「沈動床」現像がある。

上述の電気潜像現像法のおののかのについて、トナーはカースソンが米国特許第2,297,691号中に記載している方法などにより、光導電性表面に定着することができ、あるいは像受け取シートに静電的に転写することができる。

トナー粒子中には現在数種の異なる種の熱可塑性樹脂が用いられている。これらのトナー材料は一般に良好な性能の像をつくることができるが、ある機械では重大な欠陥をもつている。トナー樹

脂は通常上例えが加熱溶融処理あるいは溶剤蒸気処理によつて像支持表面に定着されうるものでなければならない。トナーを紙のような可燃性表面に用いるような場合には、材料によつては溶融温度が非常に高く、樹脂を紙によく接着するためには紙が焦げるか焼けうる可能性もあるような温度に加熱しなければならないがあるいはある。一方、樹脂の中には溶融温度が非常に低くて通常通過するような界面気温で粘着性であるため、放熱中または貯蔵中に粒子が留まらないケーヤ化あるいは回復化を生じるようなものもある。与えられた樹脂についてケーヤ化または回復化するわら粘着性が生じる温度をその材料の「粘着温度」と呼ぶ。通常の樹脂状トナー材料は粘着温度が定着温度より実質的に低いことが特徴である。かくして、通常貯蔵中に遭遇する温度より実質的に高い粘着温度をもつトナー材料はまた定着温度も高く、従つて現像基体例えは紙にトナー材料を定着するには非常に多量の熱エネルギーが必须となる。通常の電子写真機写機または複製機

で高解像トナーを用いる場合、付着したトナー像を十分に固定させるには操作速度を遅くするかあるいは大きな定着装置を使用することが必要になる。高出力定着装置で発生する熱はセレン光導電性層のような敏感な機械部分に対して危険であり、空温を上昇する傾向もあるので機械操作者を不快にする。

粘着一貫して一様な分子量をもつ熱可塑性樹脂を製造することは困難であり且つ費用がかかる。無定形熱可塑性樹脂は種々の分子量の重合体分子の不定形混合物からなつてゐるので、広い範囲の一様でない粘着範囲があり、再現が困難で、従つて定着温度を正確に予知することができない。従つて、時に思いもよらない高い粘着範囲をもつ可能性のあるトナーを取扱うため定着装置は通常所要な容量よりも大きな容量を持たねばならない。定着装置の温度は紙の焦げる温度より上に上げることができないので、しばしば自動電子写真機写機および複製機の定着装置を通過する紙の速度を低下することも必接になる。従つて粘着温度と定着

温度との組合いでそれた組合わせをもら、従つて上記の困難が避けられるトナー材料を用いることとが望ましい。

自動電子写真複写および複製機用トナーの重合体成分は硬く且つ強靭でなければならぬ。柔らかいトナー組成物は再使用可能な電子写真プレート上に行ましくないフィルムを形成する傾向がある。これらのフィルムはプレートと異なる電気的特性を有し、吸湿性であり、高湿度条件下で複写機を操作する場合プレートの導電性に悪影響を与える。しかし、あまり強靭すぎる重合体材料はグリエット粉の操作のような粉体に対して抵抗性であるという観点から好ましくない。非常に硬くてもよい重合体は互いにあるいは比較的固い表面表面と衝突する時とわざてトナー処理装置中に機械的な研磨ダストを生じる傾向があり、このダストが空気中を飛ぶ。過剰的な機械部分の早期劣化を起こしやすいので、このような重合体でトナー組成物をつくることは不適である。

結晶性重合体は広い融点範囲ではなく比較的範

域を提供することである。

本発明のもう1つの目的は狭い温度範囲で溶融し、正しい硬度と強度を有し、従つて容易に粒状化でき、押しつけに対して抵抗があり、電子写真プレート上に行ましくないフィルムを形成する傾向がなく且つ使用中伸びない低融点重合体材料から製造したトナー組成物を提供することである。

以上の目的および他の目的は本発明によれば、約40%以上の融点、200%より大きい量平均分子量、少なくとも1/4個の炭素原子のアルキル側鎖を有し、側鎖結晶性を有する重合体から製造した新しい種類のトナー組成物を提供することによって達成される。かかる重合体は長鎖アルキル基を含む单量体を、他の適当な共重合性单量体と共にあるいは共重合性单量体なしに付加または縮合させて製造することができ、かかる重合体は染色剤および粘着剤に約90%の量までのもう1つの熱可塑性重合体材料と混合した場合初めて有用な、低融点、自由流动性トナーを与える。このトナーは規定温度で約100°Cより少ない温度範囲

特開昭48-79639(4)
然て溶融することが知られているので、これらの重合体を用いてトナーを製造しようとする企画がなされたが、一般に入手できる結晶性重合体は比較的導電性で、像形成電子写真プレートとの滑りの安定性に悪影響を与える。しかも、その導電率が大きいため、かかる重合体はカスケード現像または磁気ブラン現像法で用いられるようキャリヤ粒子と混合し且つキャリヤ粒子表面により荷電される際に正しい電荷の充電を受け入れ且つ保持することができない。

多くの熱可塑性材料は上記の欠点の1つ以上の欠点をもつてゐるので、トナー組成物の製造に用いる材料の改良は絶えず要望されている。

従つて本発明の1つの目的は上記の諸欠点を克服する現像材料を提供することである。

本発明のもう1つの目的は駆動温度で粘着性がなく、しかも比較的低温で融溶するトナー組成物を提供することである。

本発明のさらにもう1つの目的は低温で長期間放置してもケーリ化または結塊化しないトナー組

成物を提供することである。

内で溶融する。本発明のトナーは重合体の結晶性に燃せられる多数の有機性質を持ち、しかも、驚いたことには結晶性重合体成分をベースとするトナーに通常付随する欠点が全くなかつた。かくしてこれらの重合体は融点が比較的であり、相融物の粘度は温度と共に急速に変化し、重合体が結晶性構造をもつことから得られる望ましい性質を示す。しかし、これらの重合体は結晶性ではあるが導電率は高くなく且つ導電率も高くなく、従つて高性能で随意の導電率をもつ現像の現象を与えることができる。側鎖結晶性重合体は約40°C~145°Cの範囲内の融点を持つのが有利であり、好ましくは60~100°Cの範囲内であり、この融点範囲はトナー組成物の製造に通常用いられる重合体よりかなり低い。

本発明に用いるに適した重合体は結晶性アルキル基をもつ非結晶性(すなわち無定形)主鎖を有する重合体である。主鎖は重合体に実際に行ましい取扱い性を与える結晶性側鎖と一緒に結合させる役目を果たしているだけで、主鎖の化学

構造は臨界的ではなく、従つて高分子は相違能性をもつ無定形高分子を有する生成物を得ることができるような方法であればどんな方法で製造した付加または組合高分子であつてもよい。

無定形高分子および C_{14} またはそれより長いアルキル基によつて与えられる側鎖能性、40°～135°の範囲内の軟軟な堅度、少なくとも2000の分子量および少なくとも約10²⁰オーム・ \cdot cm の体積抵抗率を有する粒状樹脂であれば本説明に用いるのに適している。上記必要条件を満たす典型的な高分子は例えば次のビニル単量体でつくられる特徴的 $>C=C<$ 単量体構造を有するものである。すなわち、 C_{14} 以上の飽和アスコールと一塩基および二塩基不飽和酸とのエステル、例えは長鎖アルキルアクリレート、メタクリレートおよびヘキアクリレート、ジ(C_{14} 以上のアリキル)ファレートおよびマレニートならびにこれらの混合物； C_{14} 以上のアルキルビニルケトンのようなビニルケトン、例えはドコシスビニルケトン；ビニスイドコシレートのようなビニルエステル；不

特開昭48-79639(5)
酸和芳香族化合物、例えは $p-(C_{14}$ 以上のアルキル)ステレンおよびアルファ-メチルステレン、 α -ビニス- α -(C_{14} 以上のアルキル)ナフタリジンおよびこれらの混合物；上記単量体と約30%までのアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロブクリロニトリル、およびフェニルアクリロニトリル、N-置換不飽和アミド(例えは、N-N-ジ-(C_{14} 以上のアルキル)アクリルアミド、N-(C_{14} 以上のアルキル)アミド)およびこれらの混合物のよう他の高分子ビニル化合物との共重合体； C_{14} 以上のアルコールまたはテオアルコールのビニルアルキルエーテルのような不飽和エーテルおよびこれらの混合物； C_{14} 以上のアルキル置換基をもつドリジン、ビニルフラン、ビニルクマリン、N-ビニスカルバゾール、およびこれらの混合物のような不飽和環状多元化合物；ならびに例えはフタル酸、イソフタル酸、チレフタル酸、ラシゴ酸、マレイン酸、クエン酸、コハグ酸、グルタム酸、アセビ

ン酸、酒石酸、ビメリン酸、スペリン酸、アセライン酸、セバシン酸および種類のよう二官能性または環無水物をドコサン-1,2-ジオールのような枝分かれジオールと反応をさせることによつて得られる枝状、不飽和およびアルキル型のようなポリエスチル；例えはエピクロルヒドリンとドコシス-1,2-ジカルのような C_{14} 以上のアルキルの分枝鎖グリコールとの結合によつて製造したエポキシ型のようなポリエーテル；例えはホルムアルアヒドと C_{14} 以上のアルキル-1,2-グリコールとの反応によつて製造した他のポリエーテル；例えはトルエン-2,4-ジイソソアネート、メチレンビス(ターフニエスイソシアオート)、ビトリレンジイソシアネート、1,5-ナフタリンジイソシアネートのようなジイソシアネートと N,N 以上の成膜分子を有する枝分かれグリコールとの反応によつて製造したポリウレタン；例えは C_{14} 以上のアルキル置換基をもつ置換レゾルシン、フェノールまたはクレンゾールとホスムアルデヒド、フルブ

ラルまたはヘキサメチレンテトラミンとの結合によつて製造したフェノースアルデヒド樹脂を含む組合高分子； C_{14} 以上の(アルキルまたはアルカリール)シリコーン等である。

上記物質のブロックまたはブロック共重合体またはターポリマーの適当な混合物も本説明の方法に用いることができる。

トナーは各現像方式がそれぞれ最適の粒度必要条件をもつてゐるので、使用すべく特別な現像法に適した粒度のものでなければならない。

このトナーは上述したどの方法でも電気荷電を有効に保有するためには用いることができるが、カスケード現像法および酸性刷子現像法において特に有用である。これらの現像法で用いる場合、トナーはトナーに所望の種類の電荷を賦与し、それによつてトナーをキャリヤ粒子に付着させ、キャリヤ粒子を荷電するように過んだキャリヤ粒子と混合する。キャリヤ粒子は導電性でも絶縁性でもよく、また磁性体でも非磁性体でもよいが、トナー粒子が導電性的キャリヤ粒子に付着しその

をわりを包囲するものでなければならない。電気滑像の画面複写が所望の場合、トナー粒子が電気滑像の極性と反対の極性をもつ電荷を得るようキャリヤ粒子を選ぶ。電気滑像の反転複写が所望の場合には、トナー粒子が電気滑像の極性と同じ極性をもつ電荷を得るようキャリヤを選ぶ。使用することができる典型的なキャリヤは例えばカルカタブの米国特許第2,618,351号およびワイオの米国特許第2,618,552号に記載されたものである。

本発明のトナー組成物は光導電性または非光導電性の任意の適当な電気滑像支持表面上の電気滑像の複写に用いることができる。使用できる典型的な光導電体は例えばピクスピーの米国特許第3,970,904号およびミドルトンらの米国特許第3,121,006号に記載されているものである。

側鎖耐候性をもつ重合体は主としてその耐久性およびすぐれた耐解離性のためにすぐれたトナーをつくる。かかる重合体はその融点がその粘着温度と実質的に同じである。かくして、包囲温度よ

り十分高い粘着温度をもつ結晶性重合体をトナー用に選ぶことにより、貯蔵および使用中の粘着を防ぐことができる。一方、融点がその粘着温度と同じなので、通常の無定形トナー重合体の融点よりずつと低温である。結晶性重合体の低い融色のため比較的低温で急速にトナー像の定着ができるので、熱ニッケルギーが少なくてすみ、敏感な機械部分が温度の加熱による影響を受けないことがある。

このトナー材料は通常の方法で着色することができる。例えば染料または顔料を重合前に単量体中に分散すること、粒子状にする前の重合体粗粒物中に着色剤を投入させること、粒子形成前の重合体溶液に色素を混ぜること、トナー粒子の表面を染色することあるいはこれらの方針を所望により組み合わせることによつて着色することができる。

トナー粒子用着色剤としてはどんな通常な顔料または染料でも使用できる。典型的な着色剤にはカーボンブラック、例えばブラックパールズしまさ

はネオスペクトラマークIIのようなファーネンブラックまたはチャンネルブラックおよびこれらの混合物が含まれる。カーボンブラックは結晶性重合体に容易に分散し、濃厚な黒色をもつているので好ましい着色剤である。

重合体トナーから所望の粒度の小粒をつくる任意の適当な方法を所望により使用することができる。典型的には摩擦、エマルジョン噴霧乾燥、溶液噴霧乾燥などで小粒子をつくることができる。結晶性重合体材料の粉碎は結晶性を破壊し、反応を生起させる傾向がある。かかる反応が起ららないようにするため重合体をドライアイスで冷却しながら粉碎状態で粉碎することが好ましい。

有用な重合体を製造することができる方法は専業者には公知である。使用できる重合体について記載している次の文献を参照するとができる。

(1) W.R. ソレシソンおよびT.W. キャンベル共著、"重合体化學の製造的方法"、第2版、インターサイニンス、1968年および

図 G.E. ヘム著、"ビニル重合"、マーティアツカー、1969年。

長鎖アクリレート(およびメタクリレート)およびこれとステレンとの共重合体が特に好ましい。これらの化合物は長鎖アルキルアクリレート(またはメタクリレート)のビニル重合で製造することができる。

長鎖アクリレートまたはメタクリレート単量体の好ましい製造法はアクリル酸またはメタクリル酸エチルと長鎖-官能アルコールとのエステル交換反応である。典型的には0.5モルのアクリル酸エチルと1.0モルのヘドコサノールとを、0.01モル%のフェノチアシンおよび1.0モル%のチタン酸トリアルキルの存在下に80-130℃の熱で反応させる。反応生成物は等モル量のアクリル酸ドコシルとエカルアルコールであり、未反応のアクリル酸エチルが共存している。このエステル交換反応はエタノール/アクリル酸エチル共沸混合物の除去により完了に達し、過剰酸およびガスクロマトグラフィーで検査することができる。

る。生成物の生成はまたガスクロマトグラフィーでドコサノール／アクリル酸／コシル比を検査することができるが、その結果、2時間で硬化率は約95%であつた。アクリル酸エチルの最適の濃度は真逕下で除去する。ここに得た生成物は電着用には十分純度である。この生成物を次に任意の適当な方法（例えば塊状、溶液、懸濁または乳化重合法）により、ホモ重合体にし、あるいはステレンと重合させてプロポタ共重合体、あるいはアロツク共重合体とホモ重合体との混合物にすることができる。

典型的な溶液重合法では、0.33 モルのアクリル酸アコシル、0.33 モルのステレンおよび1.0 モルのベンゼンを過酸化鉄アソイソブテロニトリルの存在下に80°Cで10時間加熱する。得られた生成物を圓に注入し、真空乾燥器中で一夜95°Cで加熱して融点59.5-61°Cの淡黄色固体を得る。ガルモ透クロマトグラフィーでは有意味の残留单體体を認めなかつた。

典型的には、キャリヤとトナーとから現像剤を

つくることができるが、トナーは全体の0.2-5%の重量%を構成することができる。現像剤中の最適なキャリヤ・トナー比は使用する現像法によって決まる。また、任意の特別な現像およびクリーニング方式において最適の性能を發揮させるため種々の添加剤を加えることができる。各現像方式はその最適性能のためにそれぞれ特殊な型の添加剤を必要とする。かくして、カスケード現像では、高級脂肪酸の親水性金属塩をクリーニングを改良するためしばしばトナーに添加する（米国特許第3,597,345号）。

本発明のトナーに用いる側鎖結晶性重合体は他の非結晶性重合体と一緒にしてブレンドとして使用することもできる。非結晶性重合体は単独で使用する場合、一般に融点が高く、融解範囲の広いトナー組成物を形成する。しかし、側鎖結晶性を有する重合体と一緒に用いる場合、得られるトナー組成物は無定形重合体だけでつくつたトナーより頗るな定着における利点を示す。かくして、無定形重合体と側鎖結晶性重合体とのブレンドは例

えば側鎖結晶性重合体が極めて低粘度しか存在しなくても粘度低下作用が明らかなので、有用である。粘度低下の度合は側鎖結晶性重合体の性質をとびそれを無定形重合体にブレンドする量によって異なる。1%程度の少量の側鎖結晶性重合体を含むブレンドの組成物は無定形重合体单独使用の場合より有利な定着作用を示す。10-40重量%を含むブレンドではすつと大きな改善における利益をもつトナー組成物を与える。さらに高濃度の例えに90重量%以上の側鎖結晶性重合体を含むトナー組成物も使用することができる。

上述した結晶性重合体と無定形重合体とのブレンドをつくるには通常のどんなブレンディング法でも用いることができる。重合体材料と顔料とは同時に混合することができ、あるいは所要により、顔料を1つの重合体に混合し、得られた混合物を次に他の重合体と混合することもできる。船な混合は任意の粉体調製またはプラスチク-テイング装置で行なうことができる。側鎖結晶性をもつ重合体は無定形重合体よりかなり低温で溶解するの

で、顔料は結晶性重合体に混合した後、得られたペースト状のものを粘稠な無定形重合体と混合するのが好ましい場合もありうる。この方法を用いると極めて粘稠な液体をもう1つの低粘度の液体と混せる場合に生ずる困難を避けることができる。

上述した側鎖結晶性をもつ重合体と混合するとのできる無定形物質の中には、アクリル樹脂、ポリステレン、ポリステレン／ビニルエチル（例えばステレン／メタクリル酸ヒープテル）、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル重合体、ABS、ポリエーテル、ポリエスチルおよびビニル重合体がある。

オリ〈アルキルアクリレート-ステレン共重合体〉のような側鎖結晶性をもつビニル重合体をステレンと低級アクリレートとの共重合体のようなもう1つのオリアクリレートと混合する場合特に有用なブレンンドが得られる。

次に実施例によつて本発明のトナーおよび現像剤の製造法の例およびこれを電気現像の現象に使用する方法の例を説明する。特にことわらない強

り部および%は重量による。

実施例1

熱可塑性樹脂を接触し、この樹脂の重量に対して約10重量%の聚丙烯カーボンプラックを混合し、冷却して固体塊にし、この固体塊を微粉砕機で粉砕して平均粒度約10～約15ミクロンの粒子にすることによってトナーをつくる。使用した熱可塑性材料は次のようなものである。

- (a) 無定形ステレン/メタクリル酸ヒドロゲン
重合体をベースとする通常のトナー；
- (b) 無定形ステレン/メタクリル酸ヒドロゲン
重合体およびオルトトルエンスルホンアミド
とペラトルエンスルホンアミドとの混合物で
モンサント社からサンティサイザーラの商品
名で販売されている可塑剤；
- (c) 融点62～63℃のアクリル酸ドコシル重
合体；
- (d) 約20モル%のアクリル酸ドコシルと約3
モル%のステレンとから製造した融点61
～63℃の共重合体；

シテ当たり約40ミリアのスプリング張力下にある
スプリング負荷ローラーでコピーシートに押しつけた。コピーシートを支持しているシリンダーを
回転することにより、コピーシート上の全トナーを
ウエーブと摩擦接觸により摩耗させる。摩耗用シ
リンダーの5回転の摩耗試験の後すべての試験文
字は明瞭に読めた。この時最低定着温度がきまる。
この試験の結果は第1表に示す。

第1表
熱定着した現像済み像の耐久性

熱可塑性材料	60℃	80℃	100℃	120℃	140℃
(a)	なし	なし	なし	不良	良好
(b)	なし	なし	不良	不良	不良
(c)	不良	良好	良好	良好	良好
(d)	不良	良好	良好	良好	良好
(e)	不良	良好	良好	良好	良好
(f)	なし	不良	不良	良好	良好

第1表から明らかのように、通常のトナー(b)で

特開昭48-79639(8)
(a) 融点62～63℃のメタクリル酸ドコシル
重合体；

(b) 融点70～105℃のポリ(2,2'-
(p-フェニレンジオキジ)エテレンアセレ
ート)。

試験すべき各トナー試料および部を約200部の
キヤリヤピードと混ぜる。キヤリヤピードは米國
特許第2,618,551号記載の方法でつくつた。各混
合物を電気炉で支持する光導電性樹脂にわたつて
カスケードする。トナーは表面に像輪郭で折
出する。形成された各像は次に米國特許第2,576,
047号記載の方法によつて各の像受取シートへ
転写される。

各トナーでつくつた各シートを次に空気循環
炉中で60, 80, 100, 120および140℃で加熱する。
次に各温度で各トナーによつて得られた定着の性質および定着像の耐摩耗性を各
シートを直角約25.4mmの金ベージ摩耗用シリ
ンダーに固定することによつて試験する。通常のセ
ロフタスチックのクリーニングウエーブをノ糸状イ

は良好な定着を得るには約140℃の温度が必要
である。熱可塑性材料(b)では約140℃の温度が
必要である。トナー(c), (d), (e)ではわずか約60℃
の温度で良好な定着が得られる。熱可塑性材料(e)
を用いるトナーではその適應定着温度を超えても
摩耗損傷を受けている。

熱可塑性材料を定着させるのに十分な定着温度
を用いて上述のようにしてつくつた試料を微粉
砕を細切つて折り曲げて細い折り目をつくつた。先
の通り記いた時、材料(e)および(c)～(f)の像は角部
も崩れも見られなかつた。しかしトナー材料(f)では
折り目の所で摩耗損傷がひどくはげ且つ亀裂が生
じていた。

実施例2

融点62～63℃のポリ(アクリル酸ドコシル)
約90部を約80℃に加熱する。得られた熔融樹脂
を聚丙烯カーボンプラック約1部と混合し、この
試料入りの溶融状態の樹脂を約60℃の温度で水
中に乳化する。このエマルジョンを樹脂の融点以
下に冷却し、沈澱する。平均粒度約5ミクロンの

黒色粒子を次に加熱空気流で乾燥した後、得られたトナーを米国特許第2,618,551号(ワルカップ)記載の方法で製造したキャリヤーピード約200部と混合する。この混合物を電気潜像を支持しているセレン表面にわたつてカスケードする。トナーは表面に微細部に析出する。この像を静電的に紙の像を取り用紙シートに転写し、このシートを約70-75%の温度の加熱乾燥器中に約10秒間入れることにより原画と同じ像を、良好な複数で且つきれいな背景領域をもつて永久定着させることができた。

実施例3

約70モル%のアクリル酸ドコシルと約30モル%のステレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂をつくる。この樹脂を約80℃に加熱し、ここに得た樹脂物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この複合物を平たい表面に注ぎ、室温に冷却する。冷却したものを微粉砂糖で微粉砂糖して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キャリヤ材料と

混ぜ、米国特許第3,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は微細部に表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を像を取り用紙シートに転写し、これを次に約65%で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却すると表面に一致した永久定着の複数のコピーが得られた。

実施例4

約70モル%のアクリル酸ドコシルと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約80℃に加熱して溶融し、約1部の微粉末カーボンブラックと混合する。この潜像物を平たい表面に注ぎ、室温に冷却する。冷却したものを微粉砂糖で微粉砂糖して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キャリヤ材料と混合し、上述したように電気潜像支持表面と接触させる。トナー粒子は表面に像の輪郭でひきつけられる。これを次に像を取り用紙シートに転写した後、約65%で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室

温に冷却した後、像は紙シートに永久定着されており且つ原画の高性能複写であることがわかつた。

実施例5

約70モル%のスマル酸ジ(カーボン)と約30モル%のステレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約100℃に加熱して溶融し、約1部の微粉末カーボンブラックと混合する。この潜像物を平らな表面上に流し、室温に冷却する。この冷却したものを微粉砂糖で微粉砂糖して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。このトナー粒子を磁性キャリヤ材料と混合し、上述のように電気潜像支持表面と接触させる。トナー粒子は表面に像の輪郭でひきつけられる。この像を取り用紙シートに転写した後、約65%で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した後、像は紙シートに永久的に定着しており、原画の高性能複写であつた。

実施例6

約1部のボリ(ドコシルビニルケトン)を約80

℃に加熱し、得られた潜像樹脂を約1部の微粉末カーボンブラックと混合し、この潜像状態の着色樹脂を溶融水中に乳化させる。エマルジョンを樹脂の融点以下に冷却して済過する。得られた平均直徑約8ミクロンの黒色粒子を次に加熱空気で乾燥する。得られたトナー約2部を米国特許第2,618,551号(ワルカップ)記載の方法でつくつたキャリヤーピード約30部と混合する。この混合物を電気潜像を支持しているセレン表面にわたつてカスケードする。トナーは表面上に像の輪郭で析出する。この像を像を取り用紙シートに転写し、シートを加熱乾燥器中に約10秒間入れると、表面に一致する永久定着像が得られ、良好な複数およびきれいな背景領域が得られた。

実施例7

約70モル%のビニルドコシレートと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約80℃に加熱し、得られた樹脂物に約1部の微粉末カーボンブラックを混ぜる。この糊料入り樹脂物を平たい表面上に

沈し、室温に冷却する。この冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キヤリヤ材料と混ぜて米国特許第2,930,351号記載のようにして電気绝缘支持表面と接触させる。粒子はその輪郭で表面にひきつけられる。この像を保受取り用紙シートに転写し、約25℃で10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画に一致した永久定着した美しい像のコピーが得られた。

実施例5

70モル%のロ-（ドコシル）ステレンと約30モル%のステレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約100℃に加熱し、得られた溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キヤリヤ材料と混ぜて、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気绝缘支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。この像を保受取り用紙シートに転写し、約25℃で10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定

着の美しい像のコピーが得られた。

実施例6

70モル%のビニルドコシルエーテルと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約200℃に加熱して得られた溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キヤリヤ材料と混ぜて、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気绝缘支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を保受取り用紙シートに転写した後、約25℃で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画に一致した永久定着した美しい像のコピーが得られた。

実施例7

70モル%のコ-ビニル-タ-トコシルビリジンと約30モル%のステレンとを共重合させて結

特開 昭48-756391号
子は像の輪郭で表面にひきつけられる。得られた現像された像を保受取り用紙シートに転写し、約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定着された美しい像のコピーが得られた。

実施例8

70モル%のN,N-ジ（テトラエシル）ブタリルアミドと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約100℃に加熱して得られる溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キヤリヤ材料と混ぜて、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気绝缘支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。得られた現像された像を保受取り用紙シートに転写した後、約25℃で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定

着の美しい像のコピーが得られた。

異性熱可塑性樹脂を製造した。この樹脂を約100℃に加熱して得られた溶融物に微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キヤリヤ材料と混ぜて、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気绝缘支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を保受取り用紙シートに転写した後、約25℃で約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画に一致した永久定着された美しい像のコピーが得られた。

実施例9

70%のステレン/メタクリル酸ヒドロペル（65/35）無定形混合体および20%のアクリル酸ドコシル/ステレン（90/10）樹脂結晶性共重合体からなる混合物を約120℃に加熱し、得られた溶融物に10%のブランクタールズカーメンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい

い表面に施して充満に冷却する。冷却したものをおろして平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに格子トナー粒子を磁性キャリヤ材料と混合し、米国特許第2,930,331号記載のようにして電気導体充填面と接触させる。粒子は他の輪部で表面にひきつけられる。ここに得た限界された像を像受容用紙シートに転写し、このシートを約10秒間加熱して表面を定着させる。

実施例ノ2

実施例ノ2記載と同様なトナーとキャリヤの混合物で、結晶性トナーを省略したもの用いて実施例ノ2記載の方法でコピーを取りた。液体に像を水へ定着させる時は160～170℃の定着温度を必要とした。

実施例ノ3

分子量が100,000以上の結晶性ポリエチレンの部とカーボンブラックの部とを混合して対照用トナー混合物をつくつた。ここに得た完全に混合した混合物を液体充填で冷却した後表面

弁して平均粒度約10ミクロンのトナー粒子を得た。液体充填面上に粒度が軽出するのを防ぐために室温以下に冷却することが必要である。このトナー約1部を約100部のゼロックスミネラリヤと混合する。得られた現像剤を用いてゼロックスミネラル写真機で100枚のコピーをつくつた。このコピーは、特に試験の結果どろのものは像密度が非常に低く且つ背景現像がひどいのが特徴であつた。試験終了後、電子写真ドライムを検査した所、ドライム表面上に薄いトナー膜ができていた。

上に挙げた材料以外の材料を上記の各実施例で使用した材料の代りに用いても同様の結果を得ることができる。例えば、現像剤起成物またはトナー既成物に他の成分を加えてその性質を強化しあるいは改良することができる。

さらに、本発明には、上述の例とは異なる変形および変化が可能である。これらの変形や変形は本発明の特許請求の範囲によつてのみ限定される本発明の範囲内に含まれるべきものである。

5. 本発明の目次
 本発明
 実用新案
 実用新案外
 実用新案新規
 他
 他

6. 他の外の記載者、代行出願人および代理人
 (1) 代行者
 住所

氏名 別紙記載の通り

(2) 本件出願人

住所(近傍)

氏名(略称) なし

代行者

住所

(3) 代 行 人

住所 東京都千代田区神田3丁目1号 電通(株) 301-626
 氏名(略称) 介護士 伊藤 伸太郎

内 (6260) 介護士 鹿 伸 崇

内 (6264) 介護士 山 本 茂

発明者

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロテススター
 ワーレン アベニュー 188
 氏名 ロバート マーテルスタイン

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウエブスター
 イルタリータン 1270
 氏名 トマス グール ホーフエンド

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロテススター
 1122 ドライブ 93
 氏名 ジョセフ エンテ カリエニ

住所 アメリカ合衆国 ヒドフォルニア州 ソンタ
 セレノ ヴィア カーレロ 15916
 氏名 パートン ビー ジャックナウ

昭 55. 8 発行

特許法第17条の2による補正の指摘
 昭和48年特許出第 44335 分(特開昭
 48-77679号 昭和48年10月25日
 発行公開特許公報 48-777 (特掲表) につ
 いては特許法第17条の2による指摘があつたので
 下記の通り指教する。

Int. Cl.	掲示 登録	特許登録番号 6715.2H
G03G 9/08		

手 約 準 正 署 54.12.3

昭和 55 年 8 月 5 日

特許庁長官 川原 誠司

1. 本件の表示 昭和48年特許出第 44335 分

2. 発明の名称 複数の基化度を有する重合体を用いる
トナー基板

3. 著者等の名

出願人

名 称 セコクス コーポレーション

4. 代 委 人

住所 東京都千代田区九段下二丁目25番1号 (郵便番号102-0026)

氏名 (0254) 井原士山



5. 第五命令の日付 8月30日

6. (本補正により特許請求の範囲に記載された
発明の数は合計「1」となりました。)7. 本件の表示 昭和55年特許請求の範囲の
412.4

8. 第五の内容 別紙記載の通り



特許請求の範囲

電子写真複写機でトナーとして使用するのに適
当な複合系の着色重合体材料において、無素原子
の耐候性フルキル基を有する重合性半導体を少な
くとも約2重量%含有する重合性混合物の重合に
よつて得られる純定形半導体と貴金属化合物とを
有する耐候性水や試合体また試合性重合体からなる
群から選ばれる重合体からなる着色重合体材料。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.